

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-224456
 (43)Date of publication of application : 03.09.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/08
 C01B 33/18
 G03G 9/087
 G03G 9/107

(21)Application number : 04-059202
 (22)Date of filing : 14.02.1992

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
 (72)Inventor : AKIYAMA REIKO
 SUZUKI CHIAKI
 EGUCHI ATSUSHI
 AOKI TAKAYOSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER, ITS PRODUCTION, AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developer having good fluidity, cleaning property, excellent environmental stability and durability and causing no toner filming for surfaces of a photosensitive body, carrier or electrifying member.

CONSTITUTION: This electrostatic charge image developer contains an electrostatic charge developing toner containing at least a binder resin and coloring agent, and almost spherical silica fine particles as an external additive obt.d. by deflagration method. It is preferable to use such spherical crystalline silica fine particles having ≤ 0.60 frictional coefft. or subjected to surface treatment with a coupling agent or the like, to use a styreneacryl resin having two peaks in mol.wt. distribution, and to use toner particles having $4\text{--}10\mu\text{m}$ volume average particle diameter. Or, magnetic particles containing magnetic fine particles dispersed in a resin can be used as the toner or the carrier. It is preferable that in the production of this electrostatic charge image developer, inorg. compds. and silica are added to the electrostatic charge image developer toner in two stages.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-224456

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 G 9/08				
C 01 B 33/18	Z	7038-4G		
G 03 G 9/087				
			G 03 G 9/08	375 325

審査請求 未請求 請求項の数14(全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 (22)出願日	特願平4-59202 平成4年(1992)2月14日	(71)出願人 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (74)代理人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号 秋山 玲子 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内 鈴木 千秋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内 江口 敦彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内 弁理士 渡部 剛	最終頁に続く
---------------------	-------------------------------	---	---	--------

(54)【発明の名称】 静電荷像現像剤とその製造方法および画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れ、かつ感光体表面、キャリヤ表面あるいは帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象の起こらない優れた静電荷現像剤を提供する。

【構成】 静電荷像現像剤は、結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーと、外添剤としてほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子を含有する。ほぼ球形の結晶性シリカ微粒子としては、摩擦係数が0.60以下のものやカップリング剤等で表面処理されたものが、結着樹脂としては2山分布のスチレンーアクリル系樹脂が、またトナー粒子の体積平均粒径が4~10μmの範囲にあるものが好ましい。また、樹脂中に磁性体微粒子を分散してなる磁性粒子をトナーまたはキャリアとして用いることができる。静電荷像現像剤の製造方法は、静電荷像現像用トナーに無機化合物および上記シリカを2段階に分けて添加混合処理する工程が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーと、ほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項2】 ほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子は、摩擦係数が0.60以下である請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項3】 ほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子がカップリング剤で処理されたものである請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】 ほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子が疎水化処理されたものである請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項5】 結着樹脂は、平均分子量が1000ないし5万の範囲および10万ないし100万の範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを有するスチレン-アクリル系樹脂である請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項6】 静電荷像現像用トナーは、トナー粒子の体積平均粒径が4μmないし10μmである請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項7】 樹脂中に磁性体微粒子を分散してなる磁性粒子をキアリアとして用いる請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項8】 静電荷像現像用トナーは、樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる磁性トナーである請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項9】 磁性トナー粒子が体積平均粒径20μm以下の磁性トナーである請求項8に記載の静電荷像現像剤。

【請求項10】 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーに、無機化合物とほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子を添加混合する静電荷像現像剤の製造方法において、無機化合物を添加混合処理する工程およびほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子を添加混合処理する工程を有することを特徴とする静電荷像現像剤の製造方法。

【請求項11】 無機化合物の平均粒径が0.1μm以下である請求項10に記載の静電荷像現像剤の製造方法。

【請求項12】 ベルト感光体上に静電潜像を形成し、現像剤にてトナー画像を形成し、該トナー画像を転写体上に転写し、感光体上に残留したトナーをクリーニング部材で除去する画像形成方法において、ほぼ球形の爆燃法により得られたシリカ微粒子を添加含有してなるトナーでトナー画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 ベルト感光体が有機感光体である請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 クリーニング部材がブレードである請求項12に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用する静電荷現像用乾式トナー、その磁性トナー、静電荷現像用乾式トナーの製造方法および乾式トナーを用いて画像を形成する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法において、乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤とそのトナーにキャリヤを混合した二成分現像剤とに大別することができる。いずれの場合も、複写するに際して、感光体等に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上のトナーを紙、シート等の転写材に転写した後、熱、溶剤、圧力等を利用して定着し、永久画像を得るものである。その際、感光体上に残留したトナーはクリーニングされるものである。したがって、乾式現像剤は、複写工程、特に現像・転写工程あるいはクリーニング工程において、種々の条件を満たしていることが必要となる。即ち、トナーは現像の際にも、凝集体としてではなく粒子個々で現像に供せられるものであり、このためには、トナーが十分な流動性を持つと共に流動性あるいは電気的性質が、経時的あるいは環境（温度、湿度）によって変化せず、また複写の際は、転写材へ100%移行し、あるいは残留トナーが発生してもクリーニングにより完全に除去されることが必要となる。また、二成分現像剤では、キャリヤ表面にトナーが固着する現象、いわゆるトナーフィルミングを生じないようにする必要がある。

【0003】 特に現像・転写は、現像剤の均一な搬送性、転写時の電流等にも影響されるが、基本的にはトナー粒子を担持する担体の束縛力からトナー粒子を引き離し、対象体（感光体または転写材）に付着させる工程であるので、静電引力およびトナー粒子と帶電付与部材あるいはトナー粒子と感光体の付着力のバランスに左右される。このバランスの制御は非常に困難であるが、この工程は、直接画質に影響する上、効率を向上させると、信頼性の向上およびクリーニングレス等による省力化などが見込まれるので、上記工程においてはより高い現像・転写性が要求される。現像・転写は、 $F_{\text{静電引力}} > F_{\text{付着力}}$ の際に起こる。したがって、現像・転写の効率を向上させるには、静電引力を上げる（現像・転写力を強める）か、または付着力を下げる方向に制御すればよいが、現像・転写力を強める場合、例えば転写電場を高くすれば逆極トナーが発生する等、2次障害を起こしやすい。したがって、付着力を下げる方が有効である。

【0004】 付着力としてはファンデルワールス力（Van der Waals 力：非静電的付着力）およびトナー粒子の

持つ電荷による鏡像力があげられるが、両者の間には1オーダー近いレベル差があり、ほとんどファンデルワ尔斯力で議論されるものと解釈できる。球状粒子間のファンデルワ尔斯力Fは、下記の式で表されるが、

$$F = H \cdot r_1 \cdot r_2 / 6 (r_1 + r_2) \cdot a^2$$

 (H: 定数、r₁、r₂: 接触する粒子の半径、a: 粒子間距離)

付着力の低減のため、トナー粒子に比べrが非常に小さい微粉末をトナー粒子および感光体表面または帯電付与部材表面の間に介在させることにより、各々に距離aを持たせ、さらに接触面積（接点数）を減少させる手法が提案され、そしてシリカ、アルミナ、酸化亜鉛等の無機化合物など、種々の助剤をトナーへ添加することで、現像・転写性、流動性、耐久性、あるいはクリーニング性の改善が図られている。

【0005】さらに、クリーニングに際しては、感光体表面から残留トナーが離脱しやすいこと、また、ブレード、ウェブ等のクリーニング部材と共に用いたとき、感光体を傷つけないこと等のクリーニング性が必要となる。これら諸要求を満たすべく、乾式現像剤において、シリカ等の無機微粉、脂肪酸、その金属塩およびそれらの誘導体等、スチレンーアクリル樹脂、オレフィン系樹脂、フッ素系樹脂等の有機微粉などの助剤をトナーに外添した一成分現像剤または二成分現像剤が種々提案され、流動性、耐久性、あるいはクリーニング性の改善が図られている。

【0006】ところで、従来提案されている添加剤において、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛等の無機化合物（特開昭59-226355号公報、特開昭61-23160号公報、特開昭63-118757号公報、特開平2-1870号公報、特開平2-90175号公報等）は、その特性上流動性を著しく向上させるものの、これらの無機微粉は、硬く不定形であるために脱離し、クリーニングされることにより感光体表面層にへこみや傷を発生させ、傷ついた部分でトナー固着等の問題を誘発しやすい。さらにそれらの微粉末が感光体表面へ移行付着して核となり、樹脂等を堆積させることで感光体上に黒点を発生させる等のトラブルを生じやすいなどの問題もある。

【0007】また近年では、高画質化やデジタル機でのバイルハイド低減やトナー消費量の低減の目的でトナー粒子の小径化が行われている。トナーが小径化されることにより単位重量当たりの平均接点数が増え、それによってファンデルワ尔斯力も強くなるので、トナー流動性、現像・転写性の著しい低下が懸念される。これらの問題に対して、無機化合物の增量および転写向上剤の併用添加（特開昭63-279263号公報、特開昭63-279264号公報）が検討されているものの、添加剤の脱離等により、帶電障害、感光体上へフィルミング等の二次障害を発生させ、いずれも十分ではなかった。

【0008】またその他、機械的な衝撃を加えることにより、外部添加されている無機化合物等をトナー粒子表面に固着し、感光体、クリーニング部材等への移行を防止する手法（特開平2-167561号公報等）が検討されている。しかし、この手法では、無機化合物の離脱による感光体上の黒点等のトラブルは低減させることはできるが、片面、流動性を著しく阻害するという不都合がある。また、近年、磁性一成分現像方式がメインテナンスフリー等の高信頼性や装置の小型簡略化が可能なことより見直されてきているが、磁性一成分現像方式は、片面、トナー表面に露出またはトナー粒子より遊離した磁性粉による感光体の摩耗、損傷等といった磁性粉特有のトラブルを発生させやすい。また、省資源化の目的で再生紙の利用が増えているが、一般に再生紙は、紙粉を多く発生させるという問題があり、感光体とブレード間に紙粉等が入り込み、黒筋等のクリーニング不良を誘発する。

【0009】これらの問題を解決すべく、添加剤として脂肪酸金属塩（特開昭59-187347号公報、特開昭60-198556号公報）、ポリエチレン等のワックス類（特開昭55-12977号公報、特開昭61-231562号公報、特開昭61-231563号公報等）などの外部添加が検討されている。上記公報に開示されたものにおいては、いずれも添加剤の粒径が3~20μmと大きく、その効果を効率良く発現させるためには、相当量の添加が必要となる。さらに付け加えれば、初期的には効果的であるものの、添加剤（滑剤）独自が引き起こすフィルミング現象により、滑剤としての膜形成が均一ではなく、画像に白ぬけ、像ぼけ等を発生させるという問題が生じる。特に有機ベルト感光体を高速複写機に用いる場合、ゴムブレードあるいはブラシ等を使用したクリーニング方式が採用されているが、従来のドラム感光体のクリーニングに比べ、有機ベルト感光体は、その歪み、撓み等によりクリーニング性能が著しく左右される。したがって、ベルト感光体の場合には、感光体へのブレード圧が高くなる高荷重下にクリーニングすることが強いられる。また、ベルト感光体は、現状ではシーム接合部分を有しており、その部位でブレードのチャタリング等を発生させ、異音が発生したり、あるいはシーム接合部分によりブレードが傷つけられ、クリーニング不良を引き起こすという問題が生じる。また同様に、前述の添加剤を用いて検討したところ、いずれも強いシェアにより変形しやすい。即ち、高荷重下にクリーニングされることにより、初期的には効果的であるものの、添加剤独自のフィルミングにより、画像に白ぬけ、像ぼけ等を発生させるという問題が生じる。さらに最近では、高速化対応による定着性向上のため、トナーにおいて2つの分子量ピークを持つ2山分布のスチレンーアクリル系共重合体を結着樹脂として用いることが試みられている（特開平1-204061号公報）。しかし、

低分子成分を含有しているためトナーとしてのレオロジーが低く、クリーニング時に受けるシェア等により変形することにより、感光体へのフィルミングを発生させたり、キャリアへの付着または融着（以下、インパクションという）を生じ、現像剤の寿命を低下させるという問題が生じる。

【0010】また一方では、疎水性硬質微粉末をトナーに外添し、その硬質微粉末により感光体表面を研磨することによりトナーフィルミングを防止する手法（特開平2-89064号公報）が検討されている。しかしながら、この手法はフィルミング抑制には効果的であるものの、感光体表面を摩耗し、著しく感光体寿命を低下させるという欠点がある。同時に、クリーニングブレードが硬質微粉末により摩耗し、著しくブレード寿命を低下させるという欠点がある。また、一般に無機酸化物の表面は水酸基で覆われており、外添剤として使用した場合、高湿下においては水分を吸着してしまうために、トナーの帶電量や粉体流動性に影響を与え、環境依存性を高めてしまうという欠点がある。

【0011】磁性粉については、チタンカップリング剤等で表面処理することにより、結着樹脂との相溶性を向上させること（特開昭56-51755号公報、特開昭60-121457号公報、特開昭60-166959号公報）、機械的な力を加えてトナー表面に固定または埋没させ、露出または遊離磁性粉の低減をはかること（特開昭64-93748号公報）、球状磁性粉の使用により感光体とのストレス低減を図ることなどが検討されている。また近年、低電位、高現像、高画質の要求が高まっていることにより、現像剤のモビリティーを高めるべく幾つかの手法が用いられている。その1つとしては樹脂と磁性粉を必須成分としてなる低比重分散型キャリアとトナーとからなる現像剤を用いることが提案されているが、低比重、低磁力分散型キャリアが感光体表面に付着しやすく、クリーニングの際に、感光体表面を傷つけるという問題が発生していた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、従来技術における上記のような実情に鑑み、その欠点を改善することを目的としてなされたものである。即ち、本発明の目的は、流動性、クリーニング性および高速定着適性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象を生じさせず、安定かつ優れた現像性および転写性を示す静電荷像現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は、感光体やクリーニングブレードの寿命を低下させることのない静電荷現像現像剤を提供することにある。特に磁性粉分散型キャリアを用いた二成分現像システムにおいて、低電位、高現像、高画質性の要求を達成すべく、ク

リーニング性が良好で、感光体表面、キャリア表面にトナーフィルミング現象を生じさせず、クリーニングの際感光体表面を傷つけることのない優れた静電荷像現像剤を提供することにある。本発明の別の目的は、流動性、クリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、かつ感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対して摩耗、損傷を与えず、さらに、感光体表面に傷、黒点等のトナーフィルミング現象を生じさせない静電荷像現像剤を提供することにある。本発明の更に他の目的は、上記静電荷像現像剤を製造する方法を提供することにある。本発明の更に別の目的は、上記静電荷像現像剤を用いてトナー画像を形成する画像形成方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、i) 外部添加剤として嵩密度が300g/l以上のほぼ球形のシリカ微粒子を用いることにより、クリーニング性が良好であり、トナーの帶電性への影響がないことを始めとする上述の目的を達成できることを見出した。本発明者等は、さらに、外部添加剤として用いる嵩密度が300g/l以上のほぼ球形のシリカ微粒子の使用形態や該シリカを含有する静電荷像現像剤の組成、使用形態、製造方法等について種々検討した結果、下記の事項が特に改善されることを見出した。具体的には、ii) 低摩擦係数の上記シリカを用いることにより、トナーインパクションの防止による現像剤寿命の延長を図ることができる、iii) カップリング剤処理または疎水化処理した嵩密度が300g/l以上のほぼ球形のシリカ微粒子を用いることにより、耐環境依存性および保存安定性の向上が図られる、iv) 2山分布の樹脂を用いることにより、良好な定着性を保つつゝ、キャリアへのトナーインパクションおよび感光体上へのトナーフィルミングを防止できる、v) 小粒径トナーを用いることにより高画質を達成し、従来の問題である現像性および転写性の低下の改善が図られ、結果としてトナー消費量の低減が可能となる、vi) 磁性粉分散型キャリアまたはトナー成分として用いられる磁性粉の脱離による感光体傷の低減が可能となり、低電位高現像、高信頼性が達成できる。さらに、vii) 外部添加剤として用いる無機化合物と上記シリカの2段階混合により、現像剤寿命の延長を図ることができる、viii) 高速で現像、転写、定着、クリーニングが行われる電子写真プロセスにおいて、上記シリカが付着したトナーを用いることにより、シームを有するベルト感光体においても、クリーニングを問題なく行うことができ、高速複写、高信頼性が達成できる。以上のことを見出して本発明を完成するに至ったものである。

【0014】即ち、本発明は、i) 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーと、嵩密

度が300g／l以上のほぼ球形のシリカ微粒子を含有する静電荷像現像剤にある。特に上記現像剤に用いられるほぼ球形のシリカ微粒子としては、耐久性、耐環境依存性の点でii) 摩擦係数が0.6以下のもの、あるいはiii) カップリング剤または疎水化剤で処理されたものが好ましい。また、現像剤の接着樹脂としては、iv) 平均分子量が1000～5万の範囲および10万～100万の範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを有するスチレンーアクリル系樹脂が定着性の観点で好ましく用いられる。静電荷像現像用トナーとしては、高画質化の点からv) トナー粒子の体積平均粒径が4～10μmの範囲にあるものが好ましい。また、vi) 樹脂中に磁性体粒子を分散してなる磁性粒子を、二成分現像剤のキャリアまたは磁性トナーとして用いてもよい。

【0015】本発明は、また、vii) 結着樹脂および着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーに、無機化合物とほぼ球形のシリカ微粒子を添加混合する静電荷像現像剤の製造方法において、無機化合物を添加混合処理する工程および嵩密度が300g／l以上のほぼ球形のシリカ微粒子を添加混合処理する工程を有する静電荷像現像剤の製造方法にある。本発明は、さらに、vii i) ベルト感光体上に静電潜像を形成し、現像剤にてトナー画像を形成し、該トナー画像を転写体上に転写し、感光体上に残留するトナーをクリーニング部材で除去する画像形成方法において、嵩密度が300g／l以上のほぼ球形のシリカ微粒子を添加含有してなるトナーでトナー画像を形成する画像形成方法にある。

【0016】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷像現像剤は、結着樹脂と着色剤を必須成分とするトナーの粒子表面に嵩密度が300g／l以上のほぼ球形のシリカ微粒子（以下、単に球形シリカ微粒子という）を付着させたものである。この球形シリカ微粒子は爆燃法により得ることができる。爆燃法によるシリカ微粒子は、珪素と酸素を反応速度が毎秒数百m程度以下の急速な燃焼反応により生成される。一般に、この方法で得られるシリカ微粒子は密度が2.1mg／mm³以上と大きく表面が平滑な真球状を呈する。なお、通常の加水分解法によるコロイダルシリカの嵩密度は、50～200g／lである。

【0017】球形シリカ微粒子の嵩密度が300g／l未満では、流動性向上への寄与はあるものの、素材自体の飛散性および付着性が高くなるためにインタラクション低減剤としての働きが低下してしまう。また、球形シリカ微粒子の平均一次粒径（以下、平均粒径という）は、通常0.05～3.0μmのものが用いられ、0.1～1.0μmの範囲のものが好ましい。0.05μm未満であると、球形シリカ微粒子がトナー表面の凹凸の凹部分に埋没してコロの役割、即ちインタラクション低減剤としての役割を低下する場合が生じる。一方、3.0μmよりも大きいと、球形シリカ微粒子がブレードと

感光体表面の間に位置した場合、トナー自身の接触面積と同レベルのオーダーとなり、クリーニングされるべきトナー粒子を通過させる、即ちクリーニング不良を発生させ、特にストレス条件下において球状硬質微粒子としての接触面積低減効果が十分に得られない。

【0018】ところで、現像剤寿命の低下原因としてキャリアの劣化が考えられている。即ち、現像機の穂立ち制御部分、攪拌部分、スキャベンジング部分等で局部的に強いシェアがかかりトナーまたはトナー成分の一部がキャリアに付着ないし融着するインパクション現象が発生し、キャリアの帯電能を著しく低下させるということが原因であるとされている。そこで、本発明において、上記したコロの役割を果たす球形シリカ微粒子として、摩擦係数が0.60以下のものを用いると、局部的な強いシェアが緩和され、トナーがキャリアに付着ないし融着するインパクションも抑制され、現像剤寿命も延びる。また、クリーニング部材と感光体との摩擦力を低減し、クリーニング性を向上させる。なお、本願発明において、摩擦係数は下記のようにして求める。即ち、表面を感光体層で被覆したアルミニウム板上に、一定加重を加えたゴムブレードを載置すると共に、ゴムブレードに隣接して少量のクリーニング向上剤（例えば、球形シリカ微粒子）を薄く堆積させた状態で、アルミ板を往復運動させ、モニター装置によりブレードとアルミニウム板との摩擦力Fを測定する。この測定値と、接触力W（アルミ板にかかるブレードの加重）とから、次の関係式によって、クリーニング向上剤の摩擦係数μを求める。

$$\mu = F / w$$

本発明においては、上記の測定方法において、アルミニウム板を50回往復運動させた時点での摩擦係数が、0.60以下であることが好ましい。なお、アルミニウム板を5回往復運動した時点での摩擦係数と、50回往復運動した時点での摩擦係数との差が小さい場合には、静止摩擦係数と動摩擦係数との差が小さいので、クリーニング性に優れたものであり、クリーニング向上剤がフィルミングを起こして摩擦係数を低下させることがない。したがって、本発明においては、50回往復運動した時点での摩擦係数が0.60以下であると共に、5回往復運動した時点での摩擦係数が0.70以下であることが更に好ましい。

【0019】また、本発明においては、球形シリカ微粒子の表面は、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のカップリング剤や疎水化剤による処理が施されてもよい。本発明で使用されるチタンカップリング剤としては、シリカ微粒子表面の水酸基と反応するものが使用でき、具体的には下記の表1～表3に示す化合物を例示することができる。

【0020】

【表 1】

化 学 式	化 学 情 道 式
イソプロピル・トリイソブチアロイル・チタネット	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}-\text{O}-\text{T}_i \cdot \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} \right]_3 \end{array}$
イソプロピル・トリードデシルベンゼンスルホニル・チタネット	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}-\text{O}-\text{T}_i \cdot \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array} \right]_3 \end{array}$
イソプロポキシチタン・トリ(ジオクチルビロホスファイト)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}-\text{O}-\text{T}_i \cdot \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2 \end{array}$
テトライソブチルチタネート・ビス(ジオクチルホスファイト)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}-\text{O}-\text{T}_i \cdot \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2 \end{array}$
テトラオクチルチタネート・ビス(ジ-トリデシルホスファイト)	$(\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O})_4\text{T}_i \cdot \left[\begin{array}{c} \text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2$
テトラ [2-(2-ジ-(アリオキシメチル)ブチル)チタネット・ビス(ジ-トリデシルホスファイト)	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right]_{\text{T}_i} \cdot \left[\begin{array}{c} \text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2$

【0021】

【表2】

化 学 式	化 学 字 標 造 式
エチレンジオキシチタン・ ビス(ジオクチルピロホス フェート)	$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}}{{\text{T}}_i}}\left[\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17}^2 \end{array}\right]_2$
イソプロピル・トリオクト ノイル・チタネート	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{T}_i}{\text{C}}}\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_7\text{H}_{15} \end{array}\right]_3$
イソプロピル・イソステア ロイル・ジメタクリル・チ タネート	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{T}_i}{\text{C}}}\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{C}_17\text{H}_{35} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}\right]_2$
イソプロピル・イソステア ロイル・ジアクリル・チ タネート	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{T}_i}{\text{C}}}\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{C}_17\text{H}_{35} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}\right]_2$
イソプロキシチタン・ト リ(ジオクチルホスフェ ート)	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{T}_i}{\text{C}}}\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17}^2 \end{array}\right]_3$

【0022】

【表3】

化 学 式	化 学 式	化 学 式	化 学 式
イソブロビル・トリ [D- (2-フェニル-2-ブロ ビル) フェニル]・チタネ ート	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{array} \right]_3$	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{array} \right]_2$
イソブロビル・トリ (N- アミノエチル・アミノエチ ル) チタネート	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$
ビス [D-(2-フェニル -2-ブロビル) フェニル] ・オキソエチレン・チタネ ート	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$
ジイソステアロイル・エチ レン・チタネート	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$	$\text{CH}_2 - \text{O}-\text{T}_1 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \right]_2$
オキソエチレンジオキシジ オタン・ビス (ジオクチルビ ロホスフェート)			

【0023】本発明で使用されるシランカップリング剤としては、上記チタンカップリング剤と同様に、シリカ微粒子表面の水酸基と反応するものが使用できる。具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルルートリス-(2-メトキシエトキシ)シラン等のビニル基含有アルコキシシラン； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -

メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシラン； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ基含有アルコキシシランなどがあげられる。これらのカップリング剤のアルコキシ基を塩素原子に置換したものであってもよい。

【0024】本発明で使用される疎水化処理剤としては、上記したシランカップリング剤、例えばジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン等のジシラザン類、トリメチルシリルメルカプタン、ビニルジメチルアセトキシシラン、トリメチルシリルアクリレート、ヘキサメチルジシロキサン、シリコーンオ

イル、前記したチタンカッピング剤、アルミニウム系カッピング剤、ジルコニウム系カッピング剤などがあげられる。また、これらのカッピング剤および疎水化処理剤は1種または2種以上のものを混合して用いてもよい。上記カッピング剤または疎水化剤の球形シリカ微粒子に対する処理量は0.01~20重量%が望ましい。

【0025】本発明において球形シリカ微粒子をカッピング剤で処理する方法としては、通常のカッピング剤処理方法として知られている種々の方法を採用することができる。例えば、湿式法として、上記カッピング剤を適当な溶剤に溶解させ、球形シリカ微粒子を混合した後に溶剤を除去する方法、また乾式法として、上記カッピング剤と球形シリカ微粒子とを混合機により乾式混合する方法、あるいは気相法として、燃焼法により球形シリカ微粒子を生成させた後、高温下においてシランカッピング剤と不活性ガス、およびカッピング剤種により水蒸気を導入して表面処理する方法等があげられる。また、本発明における球形シリカ微粒子は、非処理の状態で、または前記カッピング剤または疎水化剤で処理した後、あるいはカッピング剤で処理すると同時に上記の疎水化処理剤で疎水化してもよい。

【0026】本発明における静電荷像現像用トナーは、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される。使用される結着樹脂としては、ステレン、 α -メチルステレン、クロロステレン、ビニルステレン等のステレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；ブタジエン、イソブレン等のジオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸デシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類などの単独重合体または共重合体を例示することができる。特に代表的な結着樹脂としては、ポリステレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-アクリル酸アルキル共重合体、ステレン-メタクリル酸アルキル共重合体の他に、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体をあげることができる。さらに、ポリエチル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン類、ワックス類をあげることもできる。

【0027】上記結着樹脂の中でも、2山分布の分子量ピークを有するステレン-アクリル酸アルキル共重合

体、ステレン-メタクリル酸アルキル共重合体等のステレン-アクリル系樹脂が好ましく、その分子量範囲は下記のものが好ましい。

高分子量成分： $M = 1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ $M_n = 1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$

低分子量成分： $M = 1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ $M_n = 1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$

分子量はGPC装置としてHLC-802A（東ソー社製）、カラムとしてGMH6を2本用い、TSK標準ポリスチレン10種を用い、検量線を作成した後に、バインダーをテトラヒドロフランに溶解して分子量を測定した。

【0028】また、トナーの着色剤としては、カーボンブラック、磁性粉、染料および顔料、例えば、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I. ピグメント・レッド48:1、C.I. ピグメント・レッド122、C.I. ピグメント・レッド57:1、C.I. ピグメント・イエロー-97、C.I. ピグメント・イエロー-12、C.I. ピグメント・ブルー-15:1、C.I. ピグメント・ブルー-15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0029】本発明において、トナーは、結着樹脂中に磁性体微粒子が分散した磁性トナー粒子であつてもよい。磁性体微粒子としては、通常用いられる強磁性体ならば如何なるものでも使用することができる。具体的には、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性金属、これらの合金、コバルト添加酸化鉄、酸化クロム等の金属酸化物、Mn-Znフェライト、Ni-Znフェライト等の各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイト等、さらに、これらの表面をシランカッピング剤、アルミニウムカッピング剤、チタンカッピング剤等の表面処理剤で処理したものやポリマーでコーティングしたもの等の粉末が使用できる。これらの磁性粉の粒径は0.05~1.0 μm の範囲が好ましい。

【0030】本発明において、静電荷像現像用トナーは、その体積平均粒径(D50)が20 μm 以下であることが好ましく、特に4~10 μm の範囲のものが好ましい。トナーの体積平均粒径が4 μm 未満であると、従来の混練粉碎法による製造が困難であるので製品得率が著しく低下し、一方、10 μm より大きいと、細線再現性に優れる等画質上のメリットやトナー消費量低減効果等の小粒径トナーの利点が発揮されなくなるためである。

【0031】本発明における静電荷像現像用トナーは、必要に応じて、他の無機化合物を併用してもよく、コロイダルシリカ微粒子を始めとする流動性向上剤、帯電抑制剤、離型剤、クリーニング助剤、ワックス等の添加剤を配合することもできる。本発明において使用される上

記無機化合物としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 等を例示することができ、好ましくは、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 があげられる。これらの無機化合物はヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン等で疎水化処理が施されていてもよい。また、粒径は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。

【0032】本発明の静電荷像現像用トナーは、如何なる形態を有するものでもよく、例えば、磁性材料を内包する磁性一成分トナーの他に、カプセルトナーであってもよい。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、一成分現像剤として使用されるものでも、また、二成分現像剤として使用されるものでもよい。本発明の静電荷像現像用トナーが二成分現像剤として使用される場合におけるキャリアとしては、公知のものならば如何なるものでも使用することができます。例えば、鉄粉、ガラスビーズ、フェライト粉、ニッケル粉またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したもののが使用され、また、樹脂中に磁性微粒子を分散した磁性粉分散型のキャリアが低電位高現像用として使用できる。磁性粉分散型キャリアにおける磁性微粒子としては、通常用いられる強磁性体、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性金属、これらの合金、コバルト添加酸化鉄、酸化クロム等の金属酸化物、 $\text{Mn} \cdot \text{Zn}$ フェライト、 $\text{Ni} \cdot \text{Zn}$ フェライト等の各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイト等を使用することができます。これら磁性微粉末は、粒径は $0.05 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。磁性微粒子の含有量はキャリア成分の総重量に対して通常 $30 \sim 95\text{ 重量\%}$ 程度である。また、帶電制御、分散向上、強度補強、流動性向上、その他の目的で、キャリアには樹脂、帶電制御剤、カップリング剤、フィラー、その他微粉末を添加することもできる。磁性粉分散型キャリアは、前記例示したような樹脂と磁性粉、必要に応じて帶電制御剤を混練、粉碎、分級等により得たキャリア粒子あるいは上記成分を溶剤または加熱により液状化し、スプレードライ等を用いて製造することができる。

【0033】本発明において、上記静電荷像現像用トナーを一成分現像剤として使用する場合には、トナー粒子に、前記未処理または前記カップリング剤もしくは疎水化剤で処理された球形シリカ微粒子を添加し、混合すればよい。球形シリカ微粒子の添加量は、 $0.1 \sim 10\text{ 重量\%}$ の範囲にあることが望ましい。

【0034】また、上記静電荷像現像用トナーを二成分現像剤として使用する場合には、トナー粒子に球形シリカ微粒子をあらかじめ添加してトナー粒子表面に付着させ、次いでキャリアと混合してもよく、また、キャリア

に予め添加するかまたは現像剤調製時に添加してもよい。球形シリカ微粒子の添加量は、上記球形シリカ微粒子をトナーにあらかじめ添加する場合は、 $0.1 \sim 10\text{ 重量\%}$ の範囲にあることが望ましく、また、キャリアに予め添加するかまたは現像剤調製時に添加する場合は、 $0.03 \sim 1.0\text{ 重量\%}$ の範囲が望ましい。

【0035】本発明の静電荷像現像剤の製造方法としては、二成分現像剤の場合、未処理または疎水化剤もしくはカップリング剤処理球形シリカ微粒子をトナー粒子とブレンダーにより均一に分散させ、混合した後に、この混合物とキャリアを混合させる。この際、必要に応じて前記したような各種の添加剤を配合してもよい。また、シリカ微粒子の付着後にトナー粒子の摩擦係数が急激に上昇するような混合は、球形シリカ微粒子の特性が充分に発揮されないので好ましくない。なお、上記ブレンダーとしては、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサー等が使用可能であるが、これらに限定されるものではない。上記混合処理された球形シリカ微粒子のトナー粒子表面への付着状態は、単に物理的な付着であってもよく、表面に緩く固着されていてもよい。また、球形シリカ微粒子はトナー粒子の全表面を被覆していても、あるいは一部を被覆していてもよい。さらにまた、表面処理されたシリカ微粒子が一部凝集体となって被覆されてもよいが、単層粒子状態で被覆されているのが好ましい。

【0036】なお、無機化合物微粉末を球形シリカ微粒子の後工程で外添した場合、その付着強度差（外より加えられるシェアストレスの差）の効果があり、無機化合物微粉末がトナー粒子表面だけでなく球形シリカ微粒子の表面へも外添される可能性があるため、球形シリカ微粒子の非常に滑らかな真球状であることの効果が充分に発揮されない可能性がある。したがって、本発明の静電荷像現像剤の製造方法においては、第1段階で無機化合物をヘンシェルミキサー等により適度な付着力をもって外添し、続く第2段階で球形シリカ微粒子をV型ブレンダー等により弱いシェアで外添付着させることが好ましい。

【0037】本発明の静電荷像現像剤は、乾式プロセスに応じて適宜使用することができるが、一般的には、電子写真、静電記録等、静電潜像担持体上に静電潜像を形成した後、現像機内の現像剤により静電潜像を可視化し、可視像を別の担体に転写した後、静電潜像担持体上に残留するトナーをクリーニングする工程を有するプロセスに使用することができる。即ち、静電潜像担持体上に電子写真的あるいはポリエチレンテレフタレートのような誘電体を有する静電記録体に針状電極等により、静電潜像を形成させ、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法等の現像方法によって、静電潜像に本発明の静電荷像現像剤のトナーを付着させ、トナー像を形成する。このトナー像は、紙等の転写材に転写した

後、定着して複写物となり、感光体等の表面に残留するトナーはクリーニングされる。静電潜像担持体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコン等の無機系感光体、フタロシアニン顔料、ビスマゾ顔料等の有機系感光体、アモルファスシリコン感光体、あるいはこれらの表面に必要に応じてオーバーコートを施したもの等、従来公知のものが使用可能である。また、現像機としても従来の二成分現像機、一成分現像機等、公知のものが全て使用できる。

【0038】上記クリーニング手段としては、ブレード圧着によるクリーニング法、その他ウェブファーブラシクリーニング法、ロール法等があげられ、例えばブレード圧着法とブラシクリーニング法とを組み合わせる等、これらを適宜組み合わせることも可能である。特に本発明の乾式現像剤はブレード圧着による有機ベルト感光体上の残留トナークリーニング方法において、優れた改善効果を発揮する。

【0039】

【作用】本発明において、球形シリカ微粒子は、硬く変形し難い等の特性により、シリカ微粒子自体がその変形により感光体上にフィルミングを発生することがなく、トナー粒子と対象体との間に適度な空隙が形成される。また、シリカ微粒子は、ほぼ球形であるのでトナー粒子、感光体、帯電付与部材との接触面積が非常に小さく、均等に接触するので付着力低減効果が大きく現像・転写効率向上に有効である。さらに、コロの役割を果たすため、感光体を摩耗または損傷させることなく、クリーニングブレードと感光体とのインタラクション低減剤として機能し、高ストレス（高荷重、高速度等）下でのクリーニングの際も、トナー粒子に埋没し難く、あるいは少々埋没しても離脱、復帰が可能であるので、長期間にわたって安定した特性を得ることができる。これらの特性は、トナー粒子の受けけるシェアを低減させる作用を

$$\text{球形度 } \Psi = \frac{\text{実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積}}{\text{実際の粒子の表面積}} \dots (1)$$

$$\dots (2)$$

(1) : 平均粒径から計算により求めた。

(2) : 島津粉体比表面積測定装置SS-100形を用いBET比表面積により代用させた。

本発明においては、球形度 Ψ が0.6以上のものを用いることができ、特に好ましくは0.8以上のものであるが、以下の実施例で用いた球形シリカ微粒子の球形度 Ψ を上記式から求めたところ、いずれも0.80以上であることが確認された。なお、以下の実施例および比較例

スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体 (80/20)	100部
カーボンブラック (R-330 : キヤボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P : 三洋化成社製)	5部
ニグロシン (ポントロンN-04 : オリエント化学社製)	1部

上記成分をパンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、分級機

示すので、高速定着（低エネルギー定着）のためトナーに含有されている低レオロジー成分によるトナー自身のフィルミングの低減効果を發揮する。特に爆燃法により製造される球形のシリカ微粒子は形状がほぼ真球状を呈し、表面が非常に滑らかであるため、上記効果も大きい。また、帯電に与えるインパクトが少ないため、正および負いずれの極性の感光体にも使用可能である。しかも、球形シリカ微粒子として、平均粒径が0.05~3.0μmの範囲のものを用いると、十分にその優れたクリーニング性能を活かすことができる上、極めて小粒径であるため、トナーの粉体流動性を低下させることができない。さらに、詳細は明らかにされてないが、本発明により表面処理された球形シリカ微粒子はトナーに外部添加されても、添加される以前のトナーの帯電特性にほとんど影響を及ぼさないため、正および負極性のいずれの現像剤にも使用することができ、仮にキャリアを汚染した場合においても現像剤劣化の度合が少ないと考えられる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を掲げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、下記の説明において「部」は「重量部」を意味する。以下の実施例で用いた球形シリカ微粒子が球形であることは、下記の方法により確認した。

i) SEM写真より形状観察

本発明においては、投影像の円の短径/長径の比が0.8以上であるものが好ましく、特に比が0.9以上であるものが特に好ましく用いられるが、投影像の円の短径/長径の比を求めたところ、いずれも0.90以上であり、球形を呈していた。

ii) Wade IIの真の球形度

【数1】

実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積 … (1)

実際の粒子の表面積 … (2)

でそれぞれ用いた球形シリカ微粒子およびコロイダルシリカの嵩密度は下記の方法により測定した。100mlのメスシリンダーを用いて、シリカ微粒子を徐々に加え100mlにした。その後、振動は与えなかった。このメスシリンダーのシリカを入れる前後の重量差により嵩密度を測定した。

$$\text{嵩密度 (g/l)} = \text{シリカ量 (g/100ml)} \times 10$$

【0041】実施例1

により分級して平均粒径11μmのトナーを得た。このトナー100部、平均粒径0.05μmの二酸化チタン

微粒子1部および爆燃法により得られた平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約570g/l）（KMP-105：信越化学社製）0.5部をヘンシェルミキサーで分散混合して外添済みトナーを調製した。一方、平均粒径8.0μmの銅-亜鉛フェライトコア9.0部にメチルフェニルシリコーン重合体1.0部をニーダーコーターを用いてコーティングしてキャリアを得た。上記トナー5部とキャリア10.0部を混合して現像剤を得た。

【0042】実施例2

平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子に代えて平均粒径0.1μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約400g/l）を用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例3

平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子に代えて平均粒径0.05μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約350g/l）を用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例4

平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子に代えて平均粒径3.0μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約520g/l）を用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例5

ニグロシンに代えてアゾクロム錯体（スピロンブラックTRH：保土谷化学社製）および二酸化チタン微粒子に代えて平均粒径0.012μmの疎水性コロイダルシリカ微粒子（RX200：日本エアロジル社製）を0.8部用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例6

平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子に代えて平均粒径2.0μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約500g/l）を用いた以外は、実施例5と同様の手法によって現像剤を得た。

【0043】比較例1

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例2

球形シリカ微粒子に代えて、低分子量ポリエチレン（200P：三井石油化学社製）を冷凍粉碎後分級して平均粒径約9μmに調製したものを用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例3

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約5.0μmのステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例4

球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径約0.5μmの炭

化ケイ素微粉末をチタンカップリング剤で表面処理することによって得られた硬質微粒子を用いた以外は、実施例1と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例5

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例5と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例6

球形シリカ微粒子に代えて、比較例2で用いた低分子量ポリエチレン微粒子を用いた以外は、実施例5と同様の手法によって現像剤を得た。

比較例7

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約5.0μmのステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例5と同様の手法によって現像剤を得た。

【0044】上記各実施例1～6および比較例1～7で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表4に示す。なお、試験は、実施例1～4および比較例1～4についてはVi vac 400（富士ゼロックス社製）改造機を使用して、また、実施例5、6および比較例5～7についてはFX-5039（富士ゼロックス社製）改造機を使用して行った。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

ブローオフ測定機（東芝TB200）により測定した。

2) クリーニング性能

5cm幅の黒帯について、未転写の状態で、999枚モードを3回繰り返してブレードクリーニングを行った。

G1：問題なく感光体表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2：2500枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G3：1500枚～2499枚でブアクリーニングが発生した。

G4：500枚～1499枚でブアクリーニングが発生した。なお、比較例4ではクリーニングブレードの摩耗が著しかった。

G5：499枚以下でブアクリーニングが発生した。

G1～3は通常のコピー時には問題がなく、また、G4～5は通常のコピー時にもブアクリーニングが発生する。

【0045】3) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1：800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2：1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*3: 800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*4: 500枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

4) 感材摩耗量

10万枚後のクリーニング性能評価結果

【0046】

【表4】

添加剤(1) (部)	添加剤(2) (粒径) (部)	初期帶電量 (nC/g)	10万枚後の帶電量 (nC/g)	クリーニング 性能	感材摩擦 評価結果 (μm)	評価機						
						V	i	v	a	c	e	d
1 二酸化チタン (1.0)	球形シリカ粒子 (0.7μm) (0.5)	1.9	1.7	G1	問題なし	<1.0						
2 "	" (0.1μm) ("")	2.0	1.6	G1	"	<1.0						
3 "	" (0.05μm) ("")	2.0	1.5	G2	"	4.0						
4 "	" (3.0μm) ("")	2.1	1.8	G2	"	1.0						
1	"	—	2.1	2.0	G5	*1	4.0					
2	"	低分子量 シリコン (9.0μm) (0.5)	2.3	1.8	G4	*2	1.0					
3	"	2-7717潤滑油 (5.0μm) ("")	2.5	2.1	G3	*3	1.0					
4	"	サカガワグリオ 処理脱化ケミ (0.5μm) ("")	1.8	1.4	G4	*3	6.0					
5 防水性シリカ (0.8)	球形シリカ粒子 (0.7μm) ("")	-2.2	-2.0	G1	問題なし	<1.0						
6	"	(2.0μm) ("")	-2.1	-1.8	G1	"	<1.0					
5	"	—	-1.9	-1.3	G5	*4	5.0					
6	"	低分子量 シリコン (9.0μm) (0.5)	-1.3	-8	G4	*2	1.0					
7	"	2-7717潤滑油 (5.0μm) ("")	-1.9	-5	G3	*3	1.0					

球形シリカ微粒子を含有する本発明の静電荷像現像剤が従来の現像剤に比し、上記の各種特性において優れてい

ることが、下記の表4からわかる。

【0047】実施例7

スチレンーアクリル酸ブチル共重合体 (80/20)

100部

カーボンブラック (R-330: キヤボット社製)

10部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P: 三洋化成社製)

5部

帶電制御剤 (ボントロンP-51: オリエント化学社製)

1部

上記成分をバンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、微粉碎物を分級機により分級して平均粒径11μmのトナーを得た。なお、この分級トナーの摩擦係数は0.99であった。このトナー100部、平均粒径0.05μmの二

酸化チタン微粒子1部および平均粒径0.7μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.40でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.50の球形シリカ微粒子 (嵩密度約500g/l) 0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。この外添済みトナーの摩

擦係数は0.65であった。一方、平均粒径50μmのフェライト球形粒子にスチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(80/20)をニーダーコーターを用いてコーティングしてキャリアを得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0048】実施例8

実施例7と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ(R812:デグサ社製)0.5部および平均粒径0.7μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.60でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.70の球形シリカ微粒子(嵩密度約50.0g/l)0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。外添済みトナーの摩擦係数は0.78であった。このトナーと実施例7と同じ方法で得たキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

実施例9

実施例7と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ(R812:デグサ社製)0.5部および平均粒径0.05μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.42でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.48の球形シリカ微粒子(嵩密度約38.0g/l)0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。外添済みトナーの摩擦係数は0.82であった。このトナーと実施例7と同じ方法で得たキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

実施例10

実施例7と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ(R812:デグサ社製)0.5部および平均粒径3.0μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.60でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.75の球形シリカ微粒子(嵩密度約55.0g/l)0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。外添済みトナーの摩擦係数は0.82であった。このトナーと実施例7と同じ方法で得たキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0049】比較例8

球形シリカ微粒子を除き、平均粒径0.05μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.95でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.95の二酸化チタンを用いた以外は、実施例7と同様の手法によって二成分現像剤を得た。なお、外添済みトナーの摩擦係数は0.98であった。

比較例9

球形シリカ微粒子を除き、前記50回時点の摩擦係数が0.85でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.92の疎水性コロイダルシリカ(嵩密度約50g/l)を用いた以外は、実施例8と同様の手法によって二成分現像剤を得た。なお、外添済みトナーの摩擦係数は0.98であった。

比較例10

球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径0.5μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.80でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.92の疎水性コロイダルシリカ(嵩密度約100g/l)を用いた以外は、実施例7と同様の手法によって二成分現像剤を得た。なお、外添済みトナーの摩擦係数は0.95であった。

比較例11

球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径5.0μmで、前記50回時点の摩擦係数が0.35でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.92のステアリン酸亜鉛を用いた以外は、実施例7と同様の手法によって二成分現像剤を得た。なお、外添済みトナーの摩擦係数は0.82であった。

比較例12

球形シリカ微粒子に代えて、冷凍粉碎後分級にて平均粒径約9.0μmに調製し、前記50回時点の摩擦係数が0.42でかつ前記5回時点での摩擦係数が0.95の低分子量ポリエチレン(200P:三井石油化学社製)微粒子を用いた以外は、実施例7と同様の手法によって二成分現像剤を得た。なお、外添済みトナーの摩擦係数は0.85であった。

【0050】上記実施例7~10および比較例8~12の乾式現像剤を用い、Vi-vace400(富士ゼロックス社製)改造機にて連続複写試験を行ったところ、下記の表5に示す結果が得られた。試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 摩擦係数

前述の摩擦係数測定法に従って測定された50回往復運動時点での摩擦係数を示す。外添済みトナーについては50回往復運動時点での摩擦係数を示す。

2) 帯電量

表4と同じ方法で測定したものである。

3) クリーニング性能

表4と同じ方法で測定したものである。

4) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし: 10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1: 800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2: 200枚コピー程度よりクリーニング不良に起因

する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

* 3 : 800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生し、帯電不良によるカブリが5万枚から発生した。

* 4 : 1000枚コピー程度よりフィルミング不良による黒筋が発生した。

5) トナーインパクション量

実 施 例	フロー向上剤 (粒径) 二酸化チタン (0.05μm)	クリーニング向上剤 種類 (粒径) 球形シリカ粒子 (0.70μm)	トナーの 摩擦係数 (μC/g)		初期 帶電量 (pC/g)	10万枚後 の帶電量 (pC/g)	クリーニング 性能 G1 問題なし	トナーインパ クション量 (mg/100gトナー)
			初期 帶電量 (pC/g)	10万枚後 の帶電量 (pC/g)				
7 実 施 例	二酸化チタン (0.05μm)	球形シリカ粒子 (0.70μm)	0.40	0.65	1.7	1.8	G1 問題なし	120
8 比 較 例	疎水性 シリカ (0.007μm)	" (0.05μm)	0.60	0.78	1.0	1.0	G2 "	270
9 比 較 例	" (0.05μm)	" (3.0μm)	0.42	0.82	1.2	1.0	G2 "	180
10 比 較 例	" (0.05μm)	" (3.0μm)	0.60	0.82	1.1	1.2	G3 "	500
8 比 較 例	二酸化チタン (0.05μm)	— —	—	—	0.98	1.8	G4 *1	1300
9 比 較 例	疎水性 シリカ (0.007μm)	— —	—	—	0.98	1.3	G5 *2	1200
10 比 較 例	二酸化チタン (0.05μm)	疎水性 コロイドシリカ (0.5μm)	0.80	0.95	8	6	G5 *2	1300
11 比 較 例	" (0.05μm)	ステアリン酸 亜鉛 (5.0μm)	0.35	0.82	1.8	6	G3 *3	2500
12 比 較 例	" (9.0μm)	低分子量 ポリエチレン (9.0μm)	0.42	0.85	1.8	1.7	G3 *4	2480

【0052】上記の表5から明らかなように、前記50回往復運動時点の摩擦係数が0.60以下の球形シリカ微粒子を含有した現像剤を用いると、クリーニング性能が良好であることがわかる。さらに言及すれば、前記5回時点と50回時点の摩擦係数の差が大きいタイプのクリーニング向上剤（比較例11、12）は、その素材自体がフィルミングを起こして摩擦係数が低下するタイプ

キャリア100gを採取し、トリトン溶液にて静電的な付着トナーを洗い流し、溶液の濁りがなくなった後、超音波洗浄により強い付着、融着を除去し、その量を定量した。

【0051】

【表5】

であり、感光体とブレードのインタラクションを低下させることはできるが、フィルミングによる画像の白ぬけ、像ぼけを発生する傾向にある。一方、上記した差の小さいタイプのクリーニング向上剤（実施例7～10）の多くは、ころがり摩擦により摩擦係数が低下するタイプであり、感光体への傷、フィルミングを発生させるこなくクリーニングできる。また同時に、トナーインパ

クション量を著しく低減させることができる。したがって、前記5回時点の摩擦係数が0.70以下であることが更に好ましいことが分かる。

【0053】実施例11

燃焼法により得られた平均粒径0.7μmの球形シリカ

ステレンーメタクリル酸ブチル共重合体(80/20)	100部
カーボンブラック(R-330:キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成社製)	5部
ニグロシン(ポントロンN-04:オリエント化学社製)	1部

上記成分をパンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、分級機により分級して平均粒径11μmのトナーを得た。このトナー100部、平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部および上記チタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子0.5部をヘンシェルミキサーで分散混合して外添済みトナーを調製した。一方、平均粒径80μmの銅-亜鉛フェライトコア90部にメチルフェニルシリコーン重合体10部をニーダーコーターを用いてコーティングしてキャリアを得た。上記トナー5部とキャリア100部を混合して現像剤を得た。

【0054】実施例12

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート処理球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径0.1μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約480g/l)にイソプロピルートリマー(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート処理したチタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例11と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例13

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート処理球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径3.0μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約520g/l)にイソプロピルートリマー(ジオクチルピロホスフェート)チタネート処理したチタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例11と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例14

ヘキシルトリエトキシシランを溶解させたエタノール溶液に、実施例11で用いた球形シリカ微粒子をヘキシルトリエトキシシラン3.0部に対して100部の割合で添加し、十分に攪拌した後に減圧してエタノールを除去し、ヘキシルトリエトキシシラン処理球形シリカ微粒子を得た。上記シランカップリング剤処理球形シリカ微粒子をチタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子に代えて用いた以外は、実施例11と同様の手法によって現像剤を得た。

【0055】実施例15

平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子に代えて平均粒径0.1μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約400g/l)を、3.0部のヘキシルトリエトキシシランに代え

微粒子(嵩密度約520g/l)100部に対して0.3部のイソプロピルトリイソステアロイルチタネートによって表面処理を行い、チタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子を得た。

スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体(80/20)	100部
カーボンブラック(R-330:キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成社製)	5部
ニグロシン(ポントロンN-04:オリエント化学社製)	1部

て2.0部のニアアミノプロピルトリエトキシシランおよび2.0部のヘキサメチルジシラザンを用いた以外は、実施例14と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例16

平均粒径3.0μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約550g/l)を燃焼法により製造した後に、高温下にてオクチルトリメトキシシラン蒸気、窒素ガスおよび水蒸気を導入して反応させ、オクチルトリメトキシシラン処理球形シリカ微粒子を得た。ヘキシルトリエトキシシラン処理球形シリカ微粒子に代えてこのオクチルトリメトキシシラン処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例14と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例17

ニグロシンに代えてアゾクロム錯体(スピロンブラックTRH:保土谷化学社製)および二酸化チタン微粒子に代えて平均粒径0.012μmの疎水性コロイダルシリカ微粒子(RX200:日本エロジル社製)を0.8部用いた以外は、実施例11と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例18

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート処理球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径0.05μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約350g/l)にイソプロピルトリードデシルベンゼンスルホニルチタネート処理したチタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例17と同様の手法によって現像剤を得た。

【0056】実施例19

チタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子に代えて、実施例14で得られたシランカップリング剤処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例17と同様の手法によって現像剤を得た。

実施例20

チタンカップリング剤処理球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径0.05μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約380g/l)にビニルトリメトキシシラン処理したシランカップリング剤処理球形シリカ微粒子を用いた以外は、実施例17と同様の手法によって現像剤を得た。

【0057】上記実施例11~20および参考例として掲載する比較例1、2、5、7で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。試験は、実施例11~16

および比較例1、2についてはVivace 400（富士ゼロックス社製）改造機を使用して、また、実施例17～20および比較例5、7についてはFX-5039（富士ゼロックス社製）改造機を使用して、30°C、90RH%の高温高湿下および10°C、15RH%の低温低湿下でそれぞれ10万枚の複写テストを行った。その結果を表6および表7に示す。試験方法および評価基準は、次の通りである。

【0058】1) 帯電量

表4と同じ方法で測定したものである。

2) クリーニング性能

表4と同じ方法で測定したものである。

3) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1：800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因

する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2：1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*3：高温高湿下にてカブリが発生し、低温低湿下にて濃度低下が発生した。

*4：500枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*5：800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

4) 感材摩耗量

表4と同じ方法により測定したものである。

5) トナー保存性

10万枚複写テスト後の複写機内でのトナーの凝固の発生の有無について評価した。

*1：高温高湿下で若干トナー凝固が発生した。

*2：高温高湿下でトナー凝固が発生した。

【0059】

【表6】

	添加剤(1) (粒径)(部)	添加剤(2) (処理剤#) (粒径)(部)	初期 帯電量 (μC/g)	10万枚後の帯電量 (μC/g)				クリーニング 性能	画質欠陥	感材 摩耗量 (μm)	トナー 保存性
				高温 高湿	常温 常湿	低温 低湿					
実施例11	二酸化チタン (50μm)(1.0)	球形シリカ粒子 (#1) (0.7μm)(0.5)	21	20		23	G1	問題なし			問題なし
12	"	(#2) (0.1μm) ("")	24	22		25	G1	"			"
13	"	(#3) (3.0μm) ("")	23	20		24	G2	"			"
14	"	(#4) (0.7μm) ("")	22	19		23	G1	"			"
15	"	(#5) (0.1μm) ("")	24	23		25	G1	"			"
16	"	(#6) (3.0μm) ("")	22	20		24	G2	"			"
比較例1	"	—	21	16	20	23	G5	*1	40	*1	
2	"	低分子量 ポリエチレン (9.0μm)(0.5)	23	9	18	18	G4	*2	10	*2	

【0060】

【表7】

	添加剤(1) (粒径)(部)	添加剤(2) (処理剤#)	初期 帶電量 (pC/g)	10万枚後の帶電量 (pC/g)			外見- 性能	画質欠陥	感材 摩耗量 (μm)	トナー 保存性
				高溫 常溫	低溫 常溫	低溫 低溫				
実施例17	疎水性シリカ (12μm)(0.8)	球形シリカ粒子 (#1) (0.7μm)(0.5)	-1.7	-1.6	-1.9	G1	問題なし	"	"	問題なし
18	"	(#7) (0.05μm)("")	-1.8	-1.5	-1.9	G2	"	"	"	"
19	"	(#4) (0.7μm)("")	-1.5	-1.3	-1.8	G1	"	"	"	"
20	"	(#8) (0.05μm)("")	-1.4	-1.3	-1.7	G2	"	"	"	"
比較例5	"	—	-1.9	-1.0-1.3-1.8	G5	*4	5.0	*1		
7	"	ステアリン酸 亜鉛 (5.0μm)(0.5)	-1.9	-4-5-9	G3	*3	1.0	*1		

表6、7中の添加剤(2)における処理剤は次のとおりである。

- #1：イソプロピルトリイソステアロイルチタネート
- #2：イソプロピルトリー（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート
- #3：イソプロピルトリスー（ジオクチルピロホスフェート）チタネート
- #4：ヘキシルトリエトキシシラン
- #5：γ-アミノプロピルトリエトキシシランとヘキサメチルジシラザン
- #6：オクチルトリメトキシシラン

低分子量重合体成分

スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体 (90/10)

分子量ピーク : 7.0 × 10³ Mn : 4.0 × 10³

#7：イソプロピルトリー-デシルベンゼンスルホニルチタネート

#8：ビニルトリメトキシシラン
チタンカップリング剤、シランカップリング剤または疎水化剤で処理した球形シリカ微粒子は、その表面効果により高湿下においても吸湿することができないため、現像剤の帶電量が低下することなく、かつ粉体流動性の悪化もないという優れた環境安定性を有することが、上記表6、7からわかる。

【0061】実施例21

高分子量重合体成分	40部
スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体 (60/40)	
分子量ピーク : 7.0×10^5 Mn : 2.2×10^5	
上記成分を混合して得た樹脂混合物	100部
カーボンブラック (R-330 : キヤボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P : 三洋化成社製)	5部
電荷制御剤 (ボントロンP-51 : オリエント化学社製)	2部
上記成分をバンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎し、分級機により分級して平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナー 100 部、平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の二酸化チタン微粒子 1 部および平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 $570 \text{ g}/\text{l}$) (KMP-105 : 信越化学社製) 0.5 部をヘンシェルミキサーで分散混合してトナーを調製した。次に、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 4 部をジメチルホルムアミド 100 部に溶解して被覆用溶液を調製し、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ の球状酸化鉄粉 500 部を流動床コーティング装置内で流動化させて上記被覆用溶液を噴霧し、脱溶媒してキャリアを得た。上記トナー 5 部とキャリア 95 部を混合して現像剤組成物を得た。	球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 $5.0 \mu\text{m}$ のステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。
【0062】実施例 22	比較例 16
外添剤として平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 $400 \text{ g}/\text{l}$) を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	球形シリカ微粒子に代えて、平均粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の炭化ケイ素微粉末 (嵩密度約 $1200 \text{ g}/\text{l}$) をチタンカップリング剤で表面処理することによって得られた硬質微粒子を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。
実施例 23	比較例 17
外添剤として、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 $350 \text{ g}/\text{l}$) を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 $0.016 \mu\text{m}$ の疎水性コロイダルシリカ微粒子 (嵩密度約 $50 \text{ g}/\text{l}$) (R972 : 日本エアロジル社製) を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。
実施例 24	【0064】上記実施例 21~25 および比較例 13~17 で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表 8 に示す。なお、試験は Viva 400 改造機 (富士ゼロックス社製) を使用して行った。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。
外添剤として、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 $520 \text{ g}/\text{l}$) を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	1) 帯電量 表 4 と同じ方法で測定したものである。
実施例 25	2) クリーニング性能 表 4 と同じ方法で測定したものである。
結着樹脂として、1 山分布の分子量ピークを有するスチレンーアクリル酸ブチル共重合体を (分子量ピーク : 1.9×10^5) を用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	3) 感材摩耗量 表 4 と同じ方法で測定したものである。なお、比較例 16 に示した G5 はクリーニングブレードの摩耗に起因するものである。
【0063】比較例 13	4) トナーインパクション量 表 5 と同じ方法で測定したものである。
球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	5) 定着温度 FX-4700 改造定着装置を用いて測定し、その後しごき試験法により評価した。表 8 に示した数値は、ある一定残像を呈する要求条件を満たしているヒートロール温度を表す。
比較例 14	6) ホットオフセット発生温度 (オフセット温度) ヒートロールを 200°C より 5°C づつ上昇させ、 250°C まで目視しながらオフセット発生温度を確認した。なお、未発生は 250°C にて確認されないことを示す。
球形シリカ微粒子に代えて、低分子量ポリエチレン (200P : 三井石油化学社製) を冷凍粉碎後分級して平均粒径約 $9.0 \mu\text{m}$ に調製したものを用いた以外は、実施例 21 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。	7) 画質欠陥 10 万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。
比較例 15	

問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

* 1 : 800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

* 2 : 1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

* 3 : 800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋

が発生した。

* 4 : 500枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

* 5 : 200枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

【0065】

【表8】

添加剤(1) (粒径)	添加剤(2) (粒径)	初期 分子量分布 ピーグ数	10万枚 後の 帶電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	カリニツ 性能	感耗量 (μm)	トライノック ショット量 (mg/100g $\pm 10\%$)	定着 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	カセキ 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	画質 欠陥	問題 なし
21 実施例	二酸化チタン (0.05 μm)	球形シリコーン粒子 (0.7 μm)	2	19 18	G1 < 1.0	180	148	未発生	問題なし	
22	"	" (0.1 μm)	2	20 16	G1 < 1.0	290	150	" "	"	
23	"	" (0.05 μm)	2	19 16	G2 4.0	210	150	" "	"	
24	"	" (3.0 μm)	2	21 19	G3 1.0	510	150	" "	"	
25	"	" (0.7 μm)	1	19 18	G1 < 1.0	120	175	230	"	
13 比較例	"	低分子量 ポリエチレン	—	2 20	G5 40	1600	150	未発生	* 1	
14	"	(9.0 μm) スルフン酸亜鉛	2	23 20	G4 10	2540	148	"	* 2	
15 比較例	"	(5.0 μm) トリカルボン酸 処理炭化け素	2	24 22	G3 10	2620	150	"	* 3	
16 比較例	"	(0.5 μm) 疏水性シリカ	2	18 15	G5 60	1700	150	"	* 4	
17	"	(0.016 μm)	2	15 12	G5 50	1500	155	245	* 5	

1山分布の分子量ピークを有するスチレンーアクリル酸ブチル共重合体を用いた実施例25の現像剤組成物では、2山分布の分子量ピークを有する結着樹脂を用いた

他の実施例に比し、定着温度が高く、ホットオフセット発生温度が低いことが、上記の表8からわかる。

【0066】実施例26

カーボンブラック (R 330 : キヤボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P : 三洋化成社製)	5部
帶電制御剤 (P-51 : オリエンタル化学工業社製)	2部

上記成分をバンパリーミキサーで溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎し、分級機にて分級して平均粒径 6 μm のトナー粒子を得た。このトナー 100 部、平均粒径 0.05 μm の二酸化チタン微粒子 1 部および平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子 (KMP-105 : 信越化学社製) 0.5 部をヘンシェルミキサーによって分散混合してトナーを調製した。次に、フッ化ビニリデン-ヘキサフルロプロピレン共重合体 6 部をジメチルホルムアミド 100 部に溶解して被覆用溶液を調製し、平均粒径 50 μm の球状酸化鉄粉 500 部を流動床コーティング装置内で流動化させて上記被覆用溶液を噴霧し、脱溶媒してキャリアを得た。上記トナー 5 部とこのキャリヤ 95 部とを混合して現像剤組成物を調製した。

【0067】実施例 27

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 0.1 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 400 g/l) を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

実施例 28

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 0.05 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 350 g/l) を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

実施例 29

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 3.0 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 520 g/l) を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。実施例 30

トナー粒子の平均粒径を約 11 μm にした以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

【0068】比較例 18

$$\text{転写効率 (\%)} = \frac{\text{転写後の (紙上の) ソリッドのトナー量 (単位体積当たりの重量)}}{\text{感光体上のソリッドのトナー量 (単位体積当たりの重量)}}$$

4) 感材摩耗量

表 4 と同じ方法で測定したものである。

5) トナー消費量 (コピー可能枚数)

600 g のトナーを消費する間に採れるコピーサンプル (和文 A3) の枚数で評価した。

6) 細線再現性

下記の式で表す。

細線再現性 = 定着後の線 (line) の太さ / 原稿の線 (line) の太さ

7) 画質欠陥

10 万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

比較例 19

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 0.02 μm の酸化アルミニウム (AOC : 日本エロジル社製) を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

比較例 20

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 0.016 μm の疎水性コロイダルシリカ微粒子 (R 972 : 日本エロジル社製) を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤組成物を得た。

比較例 21

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 5.0 μm のステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例 26 と同様の手法によって現像剤を得た。

【0069】上記実施例 26~30 および比較例 18~21 で得られた現像剤組成物について、特性評価試験を行った。その結果を表 9 に示す。なお、試験は Viva ce 400 (富士ゼロックス社製) 改造機を使用して行った。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

表 4 と同じ方法により測定したものである。

2) 現像性 (現像重量)

帯電初期 (帯電レベルが 18~25 μC/g の範囲にあるものを使用した) に一定濃度のソリッドを現像し、その単位面積当たりのトナー重量を測定した。

3) 転写効率

10 万枚コピー後の転写効率を下記の式により求めた。

【数 2】

問題なし : 10 万枚コピー採取間および 10 万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

* 1 : 1000 枚コピー程度よりソリッドの濃度ムラ、画像の欠けが発生した。

* 2 : 2000 枚コピー程度よりソリッドの濃度ムラ、画像の欠けが発生した。

* 3 : 8000 枚コピー程度よりソリッドの濃度ムラ、画像の欠けが発生した。

* 4 : 12000 枚コピー程度よりソリッドの濃度ムラ、画像の欠けが発生した。

【0070】

【表9】

添加剤(1) (粒径)	添加剤(2) (粒径)	トナーの 平均粒径 (μm)	初期 帶電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	現像性 の帶電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	転写 効率 (%)	感 耗 量 (μm)	材 料 消 費 量 (枚)	細 繊 度 欠 陥 量	画質 欠 陥 度	問題 な し
26 二酸化チタン (0.05 μm)	球形シリカ粒子 (0.7 μm)	6	2.3	2.1	0.7	95	<1.0	165000	1.1	なし
27 "	" (0.1 μm)	6	2.4	1.9	0.7	95	<1.0	"	"	"
28 "	" (0.05 μm)	6	2.3	1.9	0.6	90	4.0	"	"	"
29 "	" (3.0 μm)	6	2.5	2.3	0.6	85	1.0	"	"	"
30 "	" (0.7 μm)	1.1	1.9	1.8	1.0	98	<1.0	90000	1.3	"
18 比 較 例	"	—	6	2.3	2.0	0.4	75	40	165000	1.1
19 "	酸化チタン (0.02 μm)	6	1.9	1.6	0.4	70	50	"	"	*2
20 "	疎水性シリカ (0.016 μm)	6	1.8	1.5	0.5	75	50	"	"	*3
21 "	芳香族樹脂 (5.0 μm)	6	2.4	1.6	0.3	65	10	"	"	*4

トナー粒子のトナーが大きくなるとトナー消費量が多くなり、また、各比較例の現像剤組成物では転写効率が悪

いことが、上記の表9からわかる。

【0071】実施例31

スチレンーアクリル酸ブチル共重合体 (80/20) 100部

カーボンブラック (R-330 : キヤボット社製) 10部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P : 三洋化成社製) 5部

帶電制御剤 (ボントロンP-51 : オリエント化学社製) 1部

上記成分をパンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、微粉碎物を分級機により分級して平均粒径11 μm のトナーを得た。このトナー100部、平均粒径0.05 μm の二

酸化チタン微粒子1部および平均粒径0.7 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約500g/l) 0.5部をヘンセルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。一方、

マグネタイト (EPT-1000 : 戸田工業社製) 70部

スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体 (80/20) 24部

ポリフッ化ビニリデン (KYNAR : Penn Walt社製) 6部

上記成分を加圧ニーダーで溶融混練し、さらにターボミルおよび分級機を用いて粉碎分級を行い、平均粒径50

μm のキャリアを得た。上記トナー10部とこの磁性キャリア90部を混合して二成分現像剤を得た。

【0072】実施例32

実施例31と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ(R812:デグサ社製)0.5部および平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約500g/l)0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。このトナー10部と実施例31と同様の手法により得た磁性キャリア90部を混合して二成分現像剤とした。

実施例33

実施例31と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部および平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。次に、実施例31と同様の手法により得た磁性キャリアを用い、キャリア全重量に対して0.1重量%に相当する量の平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約500g/l)を加え、V型ブレンダーにて混合した。このようにして処理したキャリア90部と上記トナー10部を混合して二成分現像剤を得た。

実施例34

実施例33で得られたトナー10部と平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約500g/l)0.1部を実施例31と同様の手法により得た磁性キャリア89.9部を用い、V型ブレンダーにて混合して二成分現像剤を得た。

【0073】比較例22

球形シリカ微粒子を除いたトナーを用いた以外は、実施例31と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例23

球形シリカ微粒子を除いたキャリアを用いた以外は、実施例32と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例24

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約5.0μmのステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例31と同様

の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例25

球形シリカ微粒子に代えて、低分子量ポリエチレン(200P:三井石油化学社製)を冷凍粉碎にて平均粒径約9.0μmに調製したものを用いた以外は、実施例31と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

【0074】上記各実施例31~34および比較例22~25で得られた二成分現像剤を用い、ABLE-3300(富士ゼロックス社製)改造機で連続複写試験を行った。その結果を表10に示す。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 付着手法

インタラクション抑制剤(クリーニング向上剤)の処理形態を示す。

2) 感材表面傷

2万枚コピーを採取し、その感光体表面をルーペにより観察した。

問題なし: 2万枚コピー採取間および2万枚後にも感光体表面に傷が観察されなかった。

G1: 遊離磁性粉、付着キャリアが原因と思われる傷が感光体表面に多数発生した。

G2: 感光体表面にトナーフィルミングが発生した。

3) 画質欠陥

1万枚コピーを採取し、画質を評価した。

問題なし: 1万枚コピー採取間および1万枚採取後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1: 200枚コピー程度よりクリーニングに起因する黒線、黒点が発生した。

*2: 100枚コピー程度より部分カブリが発生し、200枚コピー程度より全面カブリが発生した。

*3: 200枚コピー程度より部分カブリが発生した。

【0075】

【表10】

	トナー フロー向上剤 (粒径)	インタラクション 抑制剤 (粒径)	付着方法	感材表面傷	画質欠陥
実施例 3 1	二酸化チタン (0.05μm)	球形シリカ粒子 (0.7μm)	トナーに処理	問題なし	問題なし
3 2	疎水性シリカ (0.007μm)	"	"	"	"
3 3	二酸化チタン (0.05μm)	"	キャリアに 処理	"	"
3 4	"	"	現像剤調製時 に処理	"	"
比較例 2 2	"	—	—	G 1	* 1
2 3	疎水性シリカ (0.007μm)	—	—	"	"
2 4	二酸化チタン (0.05μm)	ステアリン酸亜鉛 (5.0μm)	トナーに処理	G 2	* 2
2 5	"	低分子量 ポリエチレン (9.0μm)	"	"	* 3

磁性粒子を含有するキャリアを用いた実施例 3 1 ~ 3 4

でも、やはり感光体表面が良好に保たれ、画質特性に優

れていることが、上記の表 10 からわかる。

【0076】実施例 3 5

- 接着樹脂 [スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (70/30)] 49部
- 磁性粉 (EPT-1000 : 戸田工業社製) 45部
- 低分子量ポリプロピレン (ビスコール 660P : 三洋化成社製) 4部
- 帶電制御剤 (P-51 : オリエンタル化学工業社製) 2部

上記成分をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これをエクストルーダーで加熱溶融混練し、冷却後粉碎し、分級機にて分級して平均粒径 1.1 μm のトナー粒子を得た。このトナー 100 部、平均粒径 0.012 μm の疎水性シリカ微粒子 0.4 部および平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 570 g/l) (KMP-105 : 信越化学社製) 0.5 部をヘンシェルミキサーによって分散混合して一成分トナーを調製した。

【0077】実施例 3 6

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 0.1 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 400 g/l) を用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

実施例 3 7

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 0.05 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 350 g/l) を用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

実施例 3 8

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径 3.0 μm の球形シリカ微粒子 (嵩密度約 520 g/l) を用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

比較例 2 6

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

【0078】比較例 2 7

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて、低分子量ポリエチレン (200P : 三井石油化学社製) を冷凍粉碎後分級して平均粒径約 9 μm に調製したものを用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

比較例 2 8

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 5.0 μm のステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

比較例 2 9

平均粒径 0.7 μm の球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約 0.05 μm の二酸化チタン微粒子を用いた以外は、実施例 3 5 と同様の手法によって一成分トナーを調製した。

【0079】上記各実施例 3 5 ~ 3 8 および比較例 2 6 ~ 2 9 で得られた現像剤組成物について、特性評価試験を行った。その結果を表 11 に示す。なお、試験は FX-2700 (富士ゼロックス社製) 改造機を使用して行った。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 画像濃度

初期画像濃度を光学濃度（マクベス濃度計：マクベス社製）1.2～1.3の範囲に合わせてから5000枚コピーし、50枚おきに抜き取った100枚の画像サンプルの光学濃度を測定した。その測定値中の最少光学濃度の値を下記のごとくランク付けして表す。

G1 : 1.0以上

G2 : 0.85以上～1.0未満

G3 : 0.85未満

2) クリーニング性能

5cm幅の黒帯について、未転写の状態で、999枚モードを2回繰り返してブレードクリーニングを行った。この評価はストレステストであり、G1～G3は通常のコピー時には問題がなく、また、G4～G5は通常のコピー時にもプアクリーニングが発生する。

G1 : 問題なく感光体表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2 : 1800枚およびそれ以上になると、若干プアクリーニングが発生した。

G3 : 1200枚～1799枚でプアクリーニングが発生した。

G4 : 300枚～1199枚でプアクリーニングが発生

した。

G5 : 299枚以下でプアクリーニングが発生した。

3) 感材摩耗量

5000枚コピーを採取した後、感光体摩耗量を測定した。

4) 画質欠陥

5000枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし：5000枚コピー採取間および5000枚後に黒点、黒筋、かぶり等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1 : 550枚コピー程度よりクリーニングに起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2 : 900枚コピー程度よりフィルミングによる黒点が発生した。

*3 : 700枚コピー程度よりフィルミングによる黒点が発生した。

*4 : 150枚コピー程度よりクリーニングに起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

【0080】

【表11】

	添加剤(1) (粒径)	添加剤(2) (粒径)	画像濃度	クリーニング性能	感光体摩耗量 (nm)	画質欠陥
実施例35	疏水性シリカ (0.012μm)	球形シリカ粒子 (0.7μm)	G1	G1	2.5	問題なし
36	"	" (0.1μm)	G1	G1	2.6	"
37	"	" (0.05μm)	G1	G2	3.0	"
38	"	" (3.0μm)	G1	G3	3.4	"
比較例26	"	—	G2	G5	12.0	*1
27	"	低分子量 ポリエチレン (8.0μm)	G1	G4	7.6	*2
28	"	ガラス微粒子 (5.0μm)	G1	G3	9.2	*3
29	"	二酸化チタン (0.05μm)	G3	G5	18.0	*4

磁性粒子を含有する一成分トナーを用いた実施例35～38では、画像濃度を損なうことなく、クリーニング性能が良好で、感光体摩耗量が少なく、画質特性に優れていることが、上記の表11からわかる。

ステレンーアクリル酸ブチル共重合体(80/20) 6.0部
カーボンブラック(R-330: キヤボット社製) 1.0部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P: 三洋化成社製) 5部
帶電制御剤(P-51: オリエント化学社製) 2部

上記成分をバンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎し、分級機により分級して平均粒径11μmのトナーを得た。このトナー100部に対して第一段階で平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合を行い、その後第二段階でそのトナー粒子に平均粒径

【0081】実施例39

下記に示す外添工程における条件は、ヘンシェルミキサーでは周速4.0m/secで15分間の攪拌とし、V型ブレンダーでは40rpmで20分間の攪拌とした。

0.7μmの球形シリカ微粒子(KMP-105: 信越化学社製)0.5部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合してトナーを調製した。次に、フッ化ビニリデン-ヘキサフルロプロピレン共重合体4部をジメチルホルムアミド100部に溶解して被覆用溶液を調製し、平均粒径100μmの球状酸化鉄粉500部を流動床コー-

イング装置内で流動化させて上記被覆用溶液を噴霧し、脱溶媒してキャリアを得た。上記トナー5部とキャリア9.5部を混合して現像剤組成物を得た。

【0082】実施例40

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子の外添方法が、第一段階で平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部を添加し、V型ブレンダーで分散混合を行い、その後第二段階でそのトナー粒子に平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子（KMP-105：信越化学社製）0.5部を添加し、V型ブレンダーで分散混合を行う方法である以外は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

実施例41

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子の外添方法が、第一段階で平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合を行い、その後第二段階でそのトナー粒子に平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子（KMP-105：信越化学社製）0.5部を添加し、V型ブレンダーで分散混合を行う方法である以外は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

実施例42

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子をヘンシェルミキサーで同時に外添混合処理する他は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

実施例43

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子をV型ブレンダーで同時に外添混合処理する他は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

実施例44

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子の外添方法が、第一段階で平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子（KMP-105：信越化学社製）0.5部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合を行い、その後第二段階でそのトナー粒子に平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部を添加し、ヘンシェルミキサーで分散混合を行う方法である以外は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

実施例45

二酸化チタンおよび球形シリカ微粒子の外添方法が、第一段階で平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子（KMP-105：信越化学社製）0.5部を添加し、V型ブレンダーで分散混合を行い、その後第二段階でそのトナー粒子に平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子0.5部を添加し、V型ブレンダーで分散混合を行う方

法である以外は、実施例39と同様にして現像剤組成物を得た。

【0083】上記実施例39～45で得られた現像剤組成物について、特性評価試験を行った。その結果を表12に示す。なお、試験はVivace400（富士ゼロックス社製）改造機を使用して行った。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

表4と同じ方法により測定したものである。

2) トナー流動性、トナー搬送性

オーガータイプトナー供給機を用い、トナー搬送性をテストした。1分間に供給されるトナー重量（g）を指標とした。指標の高いトナーほど、流動性および搬送性がよく、自動濃度コントロール応答性にも優れている。

3) クリーニング性能

5cm幅の黒帯について、未転写の状態で、999枚コードを4回繰り返してブレードクリーニングを行った。この評価はストレステストであり、G1～G3は通常のコピー時には問題がない。

G1：問題なく感光体表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2：3500枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G3：1500枚～3499枚でブアクリーニングが発生した。

4) 感材摩耗量

20万枚コピーを採取した後、感光体摩耗量を測定した。

5) 画質欠陥

20万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし：20万枚コピー採取間および20万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1：15万枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2：13万5千枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*3：12万枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*4：11万5千枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

【0084】

【表12】

第一段階の 添加剤 (外添手段)	第二段階の 添加剤 (外添手段)	トナー流動性 トナー搬送性 (g/min)	初期 帶電量 (μ C/g)	20万枚後 の帶電量 (μ C/g)	クリーニング性能	感材磨耗量 (μ m)	画質欠陥
39 二酸化チタン (ヘンケルミキサー)	球形シリカ微粒 (ヘンケルミキサー)	3.5	20	18	G2	2.0	問題なし
40 " (V型プレンダー)	" (V型プレンダー)	3.6	19	17	G2	2.0	"
41 " (ヘンケルミキサー)	" (V型プレンダー)	4.0	20	19	G1	<1.0	"
42 二酸化チタンと球形シリカ粒子 (同時添加) (ヘンケルミキサー)	球形シリカ粒子 (ヘンケルミキサー)	3.2	19	17	G2	1.0	*1
43 " (V型プレンダー)	" (V型プレンダー)	3.0	20	17	G2	2.0	*2
44 球形シリカ粒子 (ヘンケルミキサー)	二酸化チタン (ヘンケルミキサー)	2.7	20	15	G3	3.0	*3
45 " (V型プレンダー)	" (V型プレンダー)	2.8	21	16	G3	4.0	*4

上記の表12から明らかなように、無機化合物を第一段階で添加し、次いで球形シリカを第2段階で添加する外添順序（実施例39～41）が、他の外添順序に比し、

スチレンーアクリル酸ブチル共重合体（80/20） 100部
カーボンブラック（R-330：キャボット社製） 10部
低分子量ポリプロピレン（ビスコール660P：三洋化成社製） 5部
帶電制御剤（ポンtronP-51：オリエント化学工業社製） 1部

上記成分をバンバリーミキサーで溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎し、さらに、微粉碎物を分級機にて分級して平均粒径1.1μmのトナー粒子を得た。このトナー100部、平均粒径0.05μmの二酸化チタン微粒子1部および平均粒径0.7μmの球形シリカ

球形シリカの良特性が充分に発揮されることがわかる。
【0085】実施例46

微粒子（KMP-105：信越化学社製）0.5部をヘンケルミキサーによって分散混合してトナーを調製した。一方、50μmフェライト球形粒子にスチレンーエタクリル酸ブチル（80/20）をニーダーコーターでコーティングしてキャリアを得た。上記トナーとこのキ

キャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0086】実施例47

実施例46と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ（R812：デグサ社製）0.5部および平均粒径3.0μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約520g/l）0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。このトナーと実施例46と同じ方法で得たキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

実施例48

実施例46と同一組成のものを混練、粉碎、分級して得られた平均粒径11μmのトナー100部、平均粒径0.007μmの疎水性コロイダルシリカ（R812：デグサ社製）0.5部および平均粒径0.05μmの球形シリカ微粒子（嵩密度約350g/l）0.5部をヘンシェルミキサーにより分散混合してトナーを調製した。このトナーと実施例46と同じ方法で得たキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0087】比較例30

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例46と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例31

球形シリカ微粒子を用いなかった以外は、実施例47と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例32

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約5.0μmのステアリン酸亜鉛微粒子を用いた以外は、実施例46と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例33

球形シリカ微粒子に代えて、低分子量ポリエチレン（200P：三井石油化学社製）を冷凍粉碎して平均粒径約9.0μmに調製したものを用いた以外は、実施例46と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例34

球形シリカ微粒子に代えて平均粒径約0.5μmのポリ

メタクリル酸メチル微粒子を用いた以外は、実施例46と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

比較例35

球形シリカ微粒子に代えて、チタンカップリング剤で表面処理した平均粒径約0.5μmの炭化ケイ素微粉末を用いた以外は、実施例46と同様の手法によって二成分現像剤を得た。

【0088】上記各実施例46～48および比較例30～35で得られた二成分現像剤を用い、有機ベルト感光体とブレードクリーニング装置を有するFX-5075（富士ゼロックス社製）改造機で連続複写試験を行った。その結果を表13に示す。また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

表4と同じ方法により測定したものである。

2) クリーニング性能

表4と同じ方法により測定したものである。

3) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感光体表面の欠陥を観察した。

問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、カブリ等の画質欠陥、感光体表面の傷が観察されなかった。

*1：800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*2：200枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感光体傷による黒点が発生した。

*3：800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生し、帯電不良によるカブリが5万枚程度より発生した。

*4：1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*5：2000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*6：感光体の摩耗による端カブリが2万枚程度より発生し、ブレード傷によるブアクリーニングが2000枚程度より発生した。

【0089】

【表13】

	フロー向上剤 (粒径)	クリーニング向上剤 (粒径)	初期帶電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	10万枚後の帶電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	クリーニング性能	画質欠陥
実施例46	二酸化チタン (0.05μm)	球形シリカ粒子 (0.7μm)	1.8	1.6	G1	問題なし
47	疎水性シリカ (0.007μm)	" (3.0μm)	1.2	1.0	G3	"
48	" (")	" (0.05μm)	1.3	1.0	G2	"
比較例30	二酸化チタン (0.05μm)	—	1.8	1.7	G4	*1
31	疎水性シリカ (0.007μm)	—	1.3	1.2	G5	*2
32	二酸化チタン (0.05μm)	六方柱状重鉛 (5.0μm)	1.8	6	G3	*3
33	" (")	低分子量 ポリエチレン (9.0μm)	1.8	1.7	G3	*4
34	" (")	ポリチオタクリート (0.5μm)	2.0	1.4	G3	*5
35	" (")	チオカルボン酸 処理炭化ケイ素 (")	1.9	1.5	G3	*6

【0090】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子表面に嵩密度が300 g／l以上の球形シリカ微粒子、中でも爆燃法により製造される平均粒径0.05 μm～3.0 μmのシリカ微粒子を付着させることにより、球形シリカ微粒子の有する硬く変形し難い等の特性により、素材独自がフィルミングを発生することがない。また、トナー粒子と対象体の間に適度な空隙を設けることが可能であり、かつ、真球状であるのでトナー粒子、感光体、帶電付与部材との接触面積が非常に小さく均一になる。したがって、トナーの付着力低減効果が大きい。さらに球形シリカ微粒子は、コロの役割を果たすため高ストレス下（高荷重、高速度等）でトナー粒子に埋没し難く、例え少々埋没しても脱離、復帰が可能である。したがって、長期にわたって流動性およびクリーニ

ング性が良好であり、環境安定性および耐久性に優れている。さらに、感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリヤ表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帶電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象が起こらないので、形成されたコピー画像には、白ぬけ、像ぼけ等の画像欠陥が発生することなく、高寿命、高信頼性の現像材を提供することができる。

【0091】特に、球形シリカ微粒子として、低摩擦係数0.60以下のものを用いた場合には、感光体表面、トナー、クリーニング部材とのインタラクションを低減し、クリーニング性が向上することは勿論のこと、トナーインパクションの防止による現像剤寿命の延長ができる。また、カップリング剤処理または疎水化処理したものを用いた場合には、耐環境依存性および保存安定性の向上が図られる。また、高画質を達成するべ

く、平均体積粒径が4～10 μm の範囲にあるトナーを用いた場合には、球形シリカ微粒子を用いることにより、現像性および転写性の改善が図られ、結果としてトナー消費量の低減が可能となる。また、トナーの結着樹脂として、平均分子量が1000～5万の範囲および10万～100万の範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを有する2山分布のスチレンーアクリル系樹脂を用いた系でのトナーに球形シリカ微粒子を用いることにより、低温定着を達成し、かつ帶電付与部材および感光体へのインパクションあるいはフィルミングのない現像剤を提供する。一方、本発明の静電荷像現像剤は、磁性体微粒子をキャリアまたはトナー成分として用いた場合でも、感光体表面における傷の発生を低減することが

可能となる。

【0092】さらに、本発明によれば、無機化合物および上記シリカを2段階に分けてトナー粒子と混合することにより、上述した球形シリカ微粒子の良特性を充分に発揮することができる。また、ベルト感光体上に静電潜像を形成し、現像剤にてトナー画像を形成し、そのトナー画像を転写体上に転写し、感光体上に残留するトナーをクリーニング部材で除去する画像形成方法、例えば、高速で現像、転写、定着、クリーニングが行われる電子写真プロセスにおいて、球形シリカ微粒子が付着したトナーを用いることにより、ベルト感光体のシーム部分におけるクリーニング不良を防止することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/107			
			G 0 3 G 9/08 9/10	3 8 1 3 3 1

(72) 発明者 青木 孝義
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内